

耐臭素材料に関する研究 (第2報)

液体臭素中における Pb および Pb 合金の腐食について*

| | | | |
|---|---|---|---|
| 崎 | 山 | 和 | 孝 |
| 藤 | 本 | 正 | 美 |
| 藤 | 井 | | 竜 |

Studies on Corrosion-resistant Material for Bromine [2]

The Corrosion of Pb and Pb Alloys in Liquid Bromine

Kazutaka Sakiyama
Masami Fujimoto
Toru Fujii

The corrosion of Pb and Pb alloys have been investigated in liquid bromine. The results obtained are as follows :

1. The purity of Pb has nothing to do with its resistibility.
2. The corrosion of Pb-Sb alloys was found to be identical with that of pure Pb when the Sb contents in the alloys are 3% or less, while when Sb content increases corrosion increases in proportion due to the decomposition of β phase.
3. The corrosion of Pb alloy containing less than 7% of Sn was found not to be greatly different from that of pure Pb.
4. A marked degree of increases in the corrosion resistibility of Pb and Pb alloys was noted in anhydrous liquid bromine and a similar result was obtained in Pb and Pb alloys which had been subjected to anodic oxidation or heat oxidation in air.

1. まえがき

前報¹⁾においては種々の金属、合金および合成樹脂の液体臭素中における腐食の概略を調べ、金属 Pb, Ni ならびに Kel-F がすぐれていることを認めた。引きつづき Pb に関してその純度の影響、液体臭素の硫酸による脱水の効果、Pb の耐食性におよぼす Sb, Sn 添加の影響、又硫酸溶液中で Pb を陽極酸化ならびに空气中で加熱酸化して生成した酸化物被膜による耐食性の変化すなわち表面処理効果等について実験を行ったのでその結果を報告する。

2. 試料および実験条件

〔1〕試料

(1) 純 Pb

99.8%, 99.9%, 99.99%pbの3種類

(2) pb 合金

Pb-Sb 合金 1.19%, 2.75%, 3.32% Sb-Pb

Pb-Sn 合金 1.50%, 3.45%, 6.90% Sn-Pb

(3) 表面処理試料

99.9% Pb を陽極として17% H_2SO_4 , および $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ をいずれも 5g/L 添加した17% H_2SO_4 水溶液中において 24hr. または 48hr 定電流密度で電解を行い試料とした。その外200°, 250°, 280°, 300°C の各温度に約20時間空气中に保持して試料とした。

〔2〕容器

ゴム栓を用いると、ゴム中のイオウが Pb の腐食を促進するので、臭素腐食試験用には特に作製した 500cc 広ロビンを用いた。そしてガラスすり合せ部分のグリースには耐臭素性のダイフロイルを使用した。

〔3〕腐食液

海水を原料とする Dow 法によって工業的に生産せられた液体臭素である。おもな不純物である塩素は他法たとえば苦汁法等に比較すると非常

* 1959年日本金属学会春期大会に発表

に少なく、臭素の純度は99.4%以上である。

[4] 試験温度

常温

3. 実験結果ならびに考察

[1] 純 Pb

常温で液体臭素中における純度の異なる3種のPbの腐食量は Fig. 1 に示すごとく、時間の経

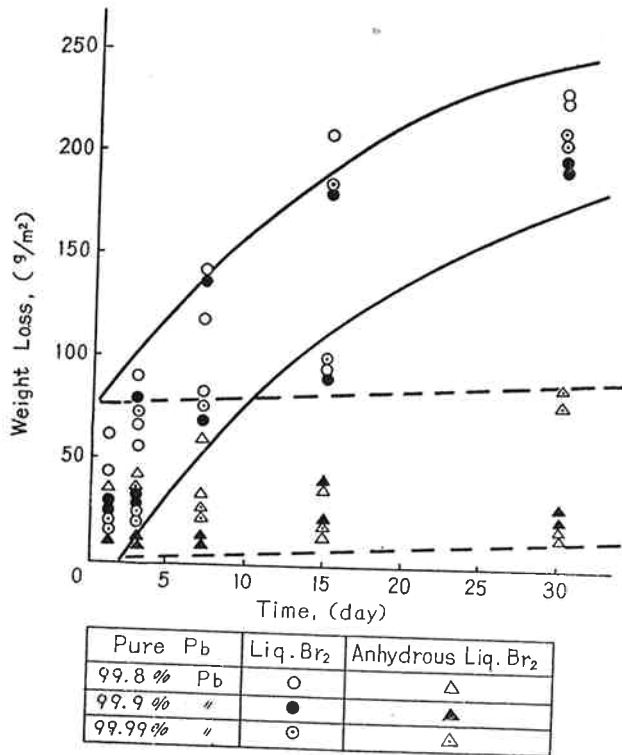


図1 鉛の腐食量—時間曲線

過に伴って拋物線的に増加する。次に硫酸で脱水して、清浄にした液体臭素中においては図中の破線に見られるように3日以後の腐食の増加はなくなり Pb は著しく耐食性になる。15日以内の短期試験では高純度 Pb になるほど腐食されない傾向を示してはいるが、長期試験では純度による耐食性の差は見出し難い。この程度の不純物の差異は Pb の耐食性には影響ないものと断定する。

なお Fig. 2 に腐食度から算出した侵食度の経時変化を示した。図中の実線、破線およびマークは Fig. 1 の場合と全く同様である。(腐食減量) 侵食度を対数にとったのは別に理論的な意味はない。侵食度は時間と共に低下し、とくに脱水臭素中においては 0.02mm/year 程度にまで減少し、Pb はすぐれた耐食材料であることを示す。

[2] Pb-Sb 合金

工場で装置材料として金属 Pb を使用する場

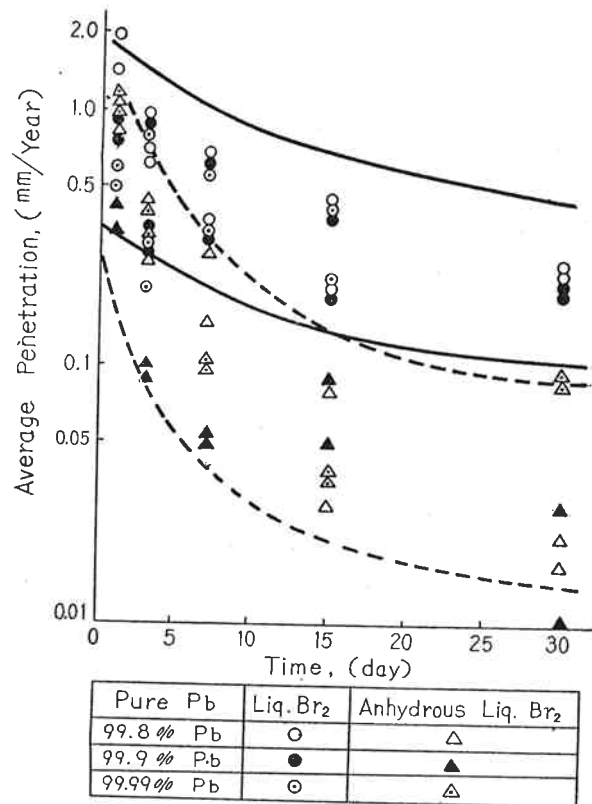


図2 鉛の侵食度—時間曲線

合は必ずしも Pb を単独としてではなく Sb あるいは Sn 等を添加して、硬鉛として用いることが多い。そこで1.19%、2.75%、および3.32% Sb-Pb 合金を溶製して、液体臭素中において腐

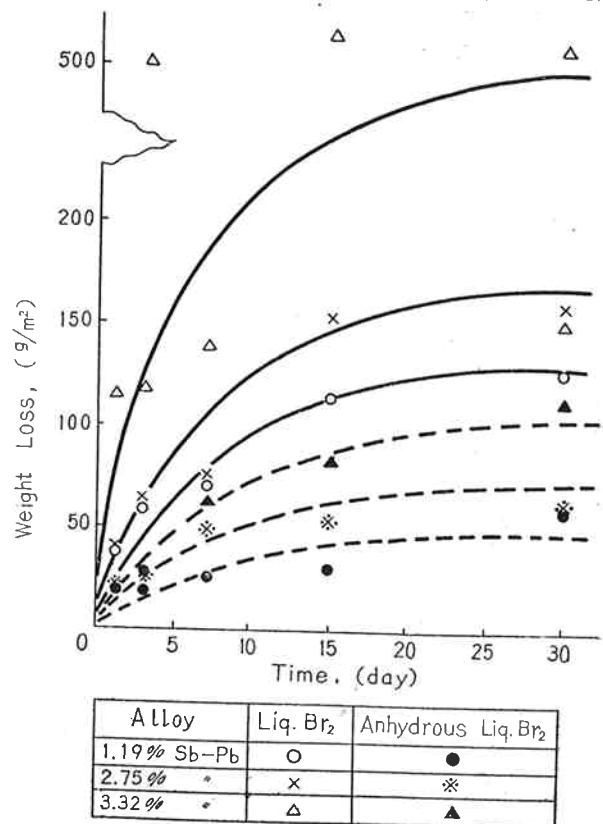


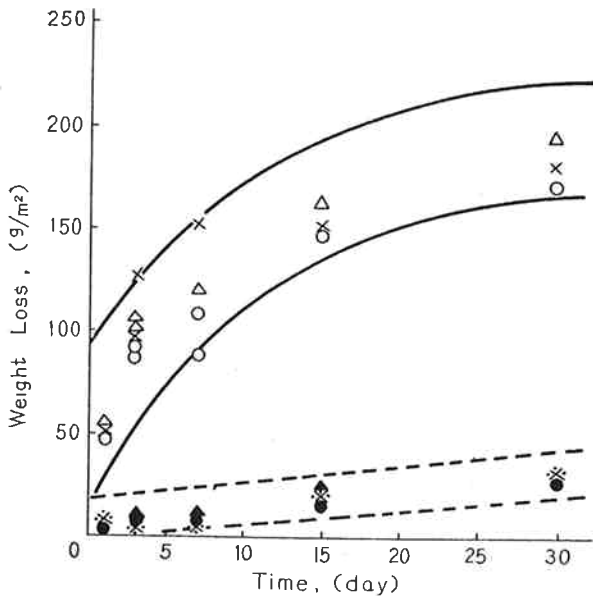
図3 Pb-Sb 合金の腐食量—時間曲線

食試験を行い Sb 添加の影響をしらべた。Fig. 3 は Pb-Sb 合金の腐食量と浸せき時間関係曲線である。

これによると Sb 含有量が 3% 以下である 1.19% および 2.75% Sb-Pb 合金の腐食は純 Pb と同様であるが、Sb 含有量が 3% 以上になると腐食が急激に増加する。この理由は次のごときものと思われる。すなわち Pb は 252°C において 3% Sb まで固溶し α 固体体であるが²⁾、常温では固溶限は 0.4% 以下であり、 $\alpha + \beta$ 二相組織になる。ところがこの実験に使用した Pb-Sb 合金試料は铸造したまま直ちに用いたので、3% Sb 以下の Pb-Sb 合金は α 単相組織となり、そのため純 Pb と同一の腐食挙動となる。そして Sb 量が 3% 以上の 3.32% Sb 合金は β 相が必然的に析出し、 $\alpha + \beta$ 二相組織を生じ局部電池構成によって腐食が非常に進行する。図示しなかったが 1.19% Sb でもまた 2.75% Sb 合金でも 140°C 以下で 2hr. 加熱して異相を析出させると腐食が急速に増加することから以上の説明は誤りではないと考える。脱水臭素中で腐食が著しく低下することは純 Pb のときと同様である。

〔3〕 Pb-Sb 合金

Fig. 4 は Pb-Sn 合金の腐食量と時間との曲線を示したものである。すべての Pb-Sn 合金は純 Pb と同様である。これは試料が铸造合金であること、Pb-Sb 二元合金状態図⁴⁾からも明らか



| Alloy | Liq. Br ₂ | Anhydrous Liq. Br ₂ |
|-------------|----------------------|--------------------------------|
| 1.50% Sn-Pb | ○ | ● |
| 3.45% " | × | ※ |
| 6.90% " | △ | ▲ |

図4 Pb-Sn 合金の腐食量—時間曲線

なごとく高温における Sn の固溶限が最大 19.2% と大きいことなどから前述の Pb-Sb 合金と同じ説明が可能である。脱水液体臭素中で腐食量が著しく低下するのは純 Pb または Pb-Sb 合金の場合と同様である。これについては次項でまとめて述べる。

〔4〕 脱水による Pb および Pb 合金の腐食減少の理由

濃硫酸によって液体臭素を脱水清浄にすれば Pb あるいは Pb 合金の腐食は著しく抑制される。もし純粋な液体臭素であれば Tamman & Köster の報告⁴⁾に見られるごとく、次に示す(1)式に従って Pb と臭素が化学的に反応して金属表面は耐食性保護被膜 PbBr₂ を生じ、反応はそこで停止して腐食は進行しないはずである。



ゆえに脱水を行わない時に腐食が大となる理由には臭素中に含まれている水分又は塩素等の不純物に原因を求めなくてはならない。何等かの原因により、存在する水分から生成した hydrobromic acid (HBr) が考えられる。HBr が Pb に接すれば下記(2)式に示すごとく Pb はただちにイオン化して溶出 (Pb → Pb⁺⁺ + 2e) し、Br₂ と作用して PbBr₂ を生ずる。しかし一方陰極において発生した水素は臭素とは反応する。そして(3)式によって HBr を生成する。HBr がある濃度以上に達すると PbBr₂ の溶解度が急速に増大するため、PbBr₂ を溶解する。かように HBr が存在すれば絶えず Pb の溶出、PbBr₂ の生成、その溶解をくりかえし、Pb の腐食は進行する。すなわち HBr の触媒作用によって Pb は侵される。



しからば HBr はいかにして液体臭素中において生成され、存在するのであろうか。勿論水分があることは必要な条件であるが、両者が反応して HBr を生ずるには不十分であり、それを促進すべきダストやオイル等の還元性物質の存在が重要であり、無視出来ない。これ等還元性物質は Pb の腐食に対して間接的な役割りを果しているものとする。その他に H₂S, S も HBr の生成に関与し、腐食を促進することは試験容器のふたにゴム栓を使用すると明白である。要するに液体臭素中における、脱水した場合との Pb および Pb 合金の腐食挙動の相違は HBr の存在の有無であって、化学腐食と電気化学的腐食の違いであると思われる。

〔5〕Pbの表面処理効果について

純17% H_2SO_4 溶液および $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ を 5 g/l 添加した17% H_2SO_4 溶液中において $0.16mA/cm^2$ の定電流密度で陽極酸化を行った 99.9% Pb, ならびに空气中で 200° , 250° , 280° , $300^\circ C$ の各温度において約 20hr. 加熱酸化した Pb 試料の液体臭素中での腐食量の時間的变化はそれぞれ Fig. 5 および 6 のごとくである。陽極酸化によって Pb 表面に PbO_2 の褐色被膜を生ずると 3 日以後の腐食量の増加はほとんどなくな

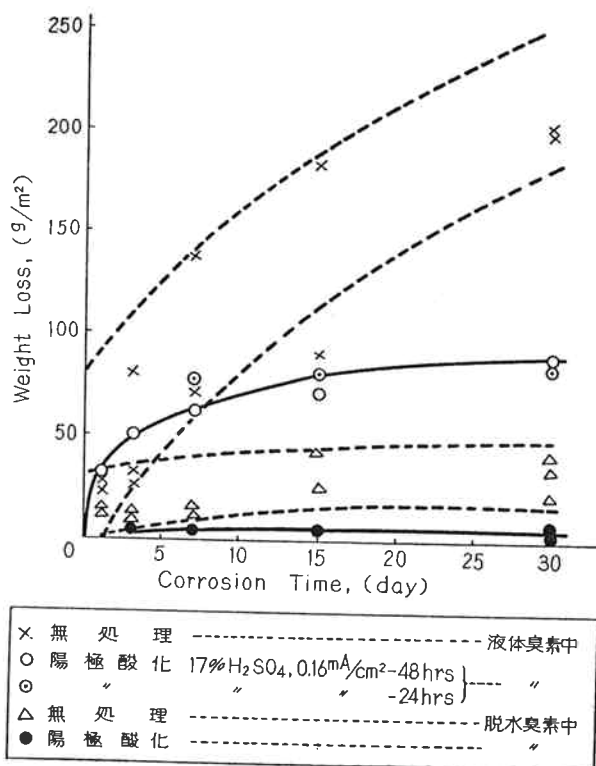


図5 表面処理した Pb 腐食量—時間曲線

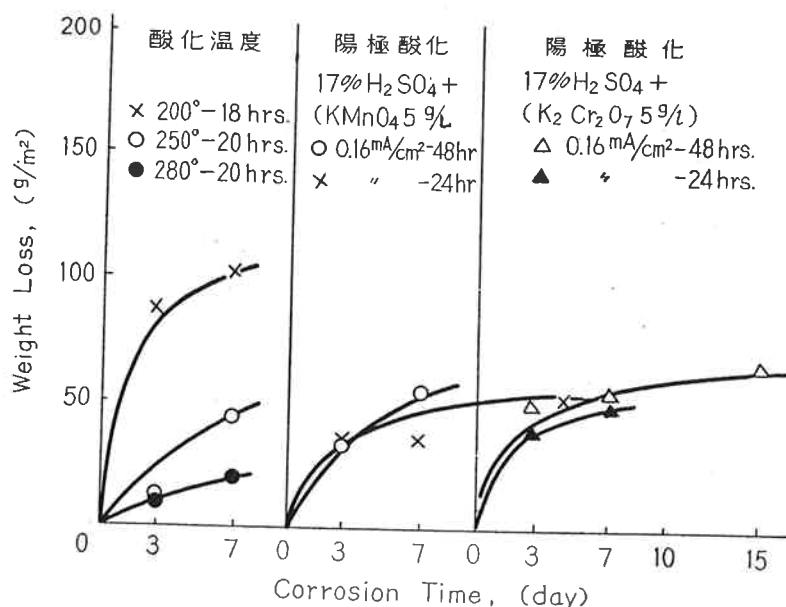


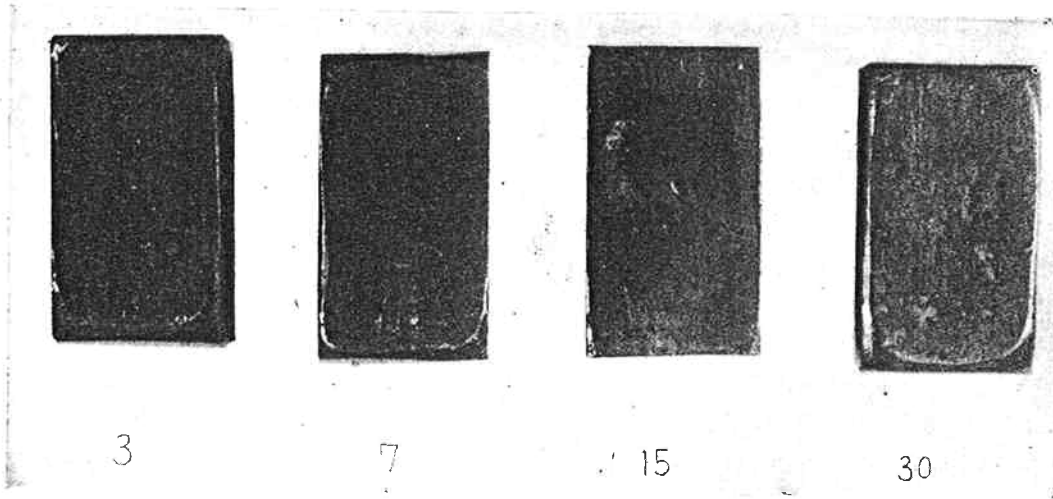
図6 表面処理した Pb の腐食量—時間曲線

り M. R. Block 等⁵⁾ の結果とよく一致する。図からわかるように陽極酸化処理効果はまことに大きく、臭素を硫酸で脱水した以上である。この場合硫酸単独で行うよりも $K_2Cr_2O_7$ または $KMnO_4$ を添加した液中において行う方がより効果的であることがわかる。ここで注意すべきは実験終了後試料表面の PbO_2 が非常に剥離し易いことである。このことはおそらく PbO_2 は何等変化しておらず完全な耐食性を有しているのだから、陽極酸化過程に生成したところの PbO_2 下層の $PbSO_4$ 層が PbO_2 層に存在しているピンホール等のために外部臭素と反応して $PbBr_2$ に変化したためであると推定される。ゆえに強固で、緻密なかつピンホールのない完全な PbO_2 を Pb 表面に生成する電解条件を求めることが今後の問題である。次に Pb を空中で高温酸化した場合、 $200^\circ C$ ではそれほど顕著に耐食性は改良されないが、 $250^\circ C$ 以上の温度になると陽極酸化処理以上に効果があり、腐食は非常に低下する。ただしこのときは孔食が発生する。完全な保護被膜を作ることがいかに困難なことであるかがこれによっても明瞭である (Photo. 5 参照)。脱水液体臭素中では陽極酸化した Pb は全く侵されず非常に耐食的である (Fig. 6)。Photo 1~5 は表面処理を行った Pb の実験終了後の表面状況である。処理条件はすべて写真中に掲示している。

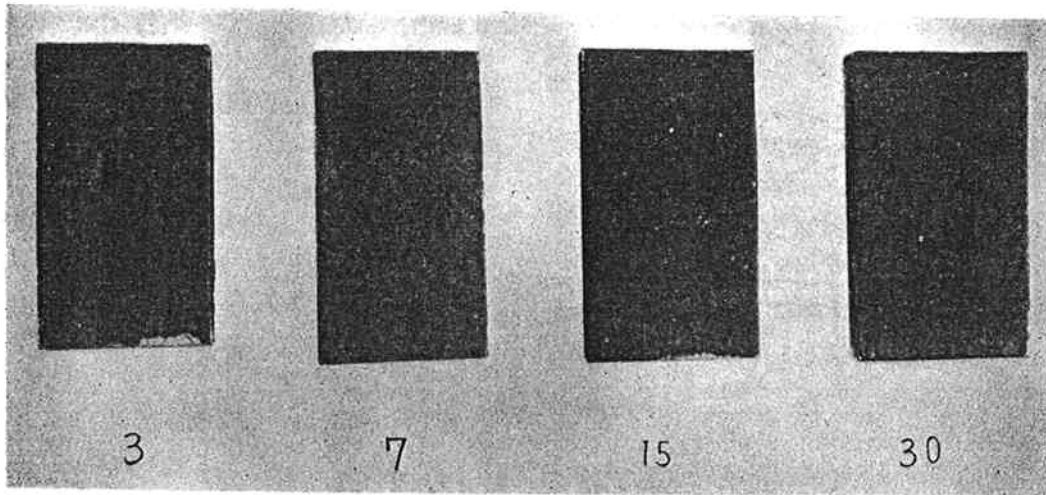
4. むすび

液体臭素中における Pb および Pb 合金の耐食性、表面処理の影響等を調べて次のとき結果を得た。

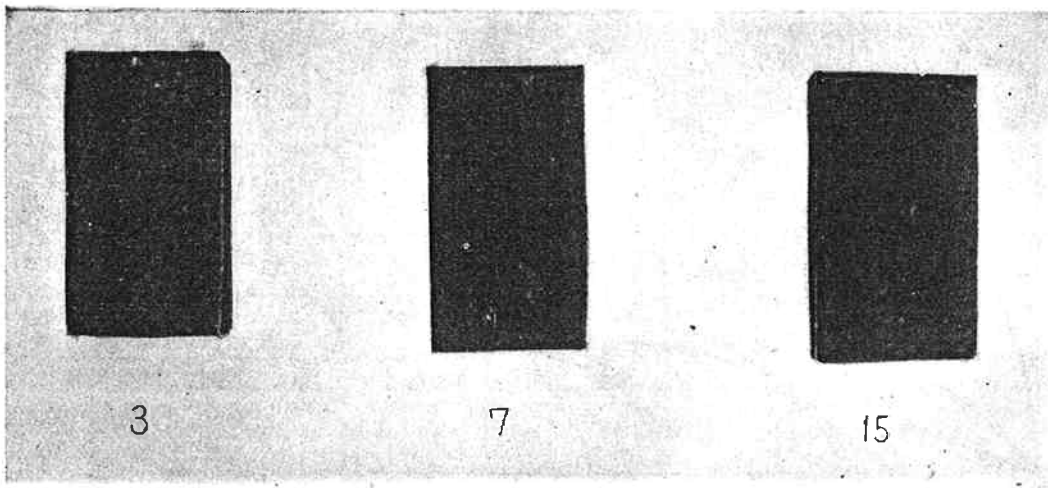
- (1) 耐食性におよぼす Pb 純度の影響はない。
- (2) Sb 3% までの Sb-Pb 合金の腐食は純 Pb と同様であるが、それ以上 Sb 含有量が多くなると β 相が析出し、二相組織になるため腐食が急増する。
- (3) Sn 7% までの Sn-Pb 合金の耐食性は純 Pb と変わらない。
- (4) 脱水した液体臭素中では Pb および Pb 合金は非常に侵されない。
- (5) Pb および Pb 合金は硫酸中で陽極酸化、空气中における加熱酸化を行うことによって著しく耐食



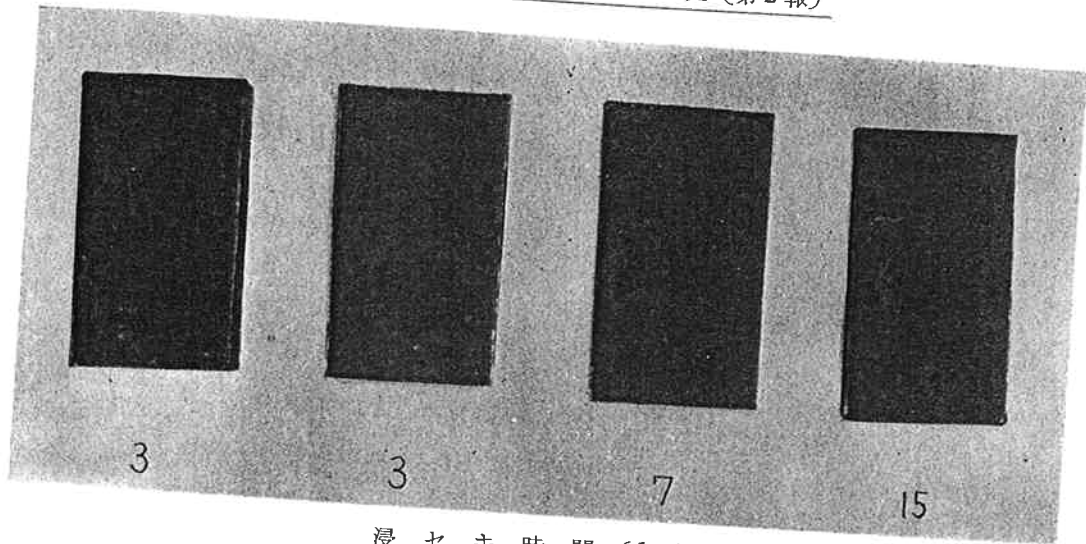
浸セキ時間, (day)
 陽極酸化条件 (17% H₂SO₄, 0.16mA/cm², 48hr.)
 Photo. 1 表面処理した Pb の腐食 (液体臭素中)



浸セキ時間, (day)
 陽極酸化条件 (17% H₂SO₄, 0.16mA/cm², 48hr.)
 Photo. 2 表面処理した Pb の腐食 (脱水臭素中)

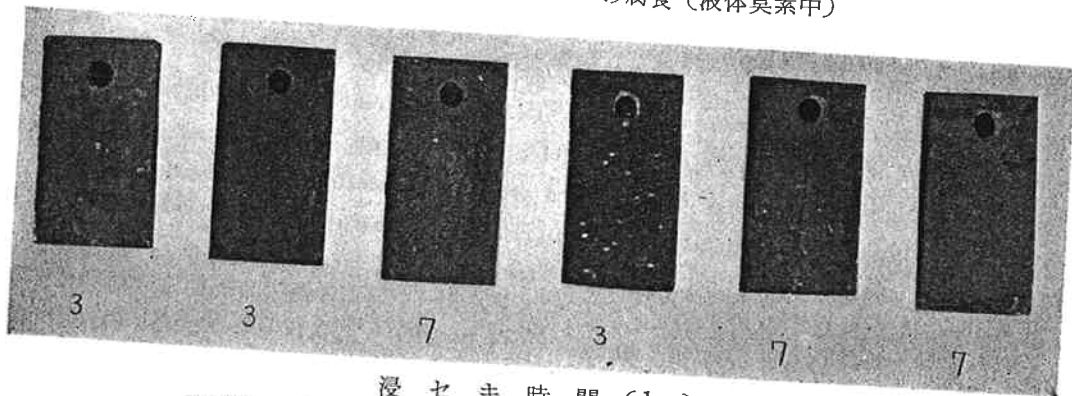


浸セキ時間, (day)
 陽極酸化条件 (17% H₂SO₄ + K₂Cr₂O₇ 5g/l, 0.16mA/cm, 48hr.)
 Photo. 3 表面処理した Pb の腐食 (液体臭素中)



浸セキ時間, (day)
陽極酸化条件 (17% $H_2SO_4 + KMnO_4$ 5g/l, 0.16mA/cm², 48hr.)

Photo. 4 表面処理した Pb の腐食 (液体臭素中)



浸セキ時間, (day)
200°C 18hr 250°C 20hr 250°C 20hr 280°C 20hr 280°C 20hr 300°C 20hr

酸化温度および時間
Photo. 5 表面処理した Pb の腐食 (液体臭素中)

的になり, その効は大きい。

文 献

1) 崎山, 森中: 東曹研究報告, 1, No.2, 14
2) 岩瀬, 岡本: 二元合金の標準状態図, 398

3) 岩瀬, 岡本: *ibid*, 400
4) G. Tamman, W. Köster: *Z. Anorg. Chem.*, 123, 204 (1922)
5) M. R. Block, D Kaplan, J. Schnerb: *J. Applied Chemistry*, No. 3 (1958)